BEITRAG
ZUM THERMISCHEN VERHALTEN
VON MERCAPTALEN

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Julius-Maximilians-Universität

Würzburg

---

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Wilfried Schneider

geb. zu Bischofswerda/Sachsen

Würzburg 1954

1. Referent:

PROF. DR. S. SKRAUP

2. Referent:

PROF. DR. F. G. FISCHER

Tag der mündl. Prüfung:

23. Feb. 1954

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Skraup und Mitarbeiter berichten über eine Reihe von Untersuchungen der Claisen'schen Allyläther-Umlagerungen)[1] mit gekoppelter Verdrängungsreaktion an geeignet substituierten 2-Allyloxy-naphthalinderivaten. Bei einem 2-Allyloxy-naphthaldehyd-1-dimethyl-acetal wäre ein Kohlenmonoxyd-acetal bzw. dessen Stabilisierungsprodukte zu erwarten gewesen.

Neben dem 1-Allyl-2-naphthol erhielt man als weiteres, faßbares Umlagerungsprodukt den Orthoameisensäure-trimethyl-ester.

Die Bildungsweise dieser Substanz ließ sich jedoch nicht eindeutig klären, da es nicht gelang, ein analysenreines Ausgangsmaterial für die Umlagerung einzusetzen.

In vorliegender Arbeit sollte nun die Claisen'sche Allyläther-Umlagerung an geeigneten Mercaptalen untersucht werden.

Das von uns dafür erwählte Di-p-tolyl- und das Dibenzyl-mercaptal des 2-Allyloxy-naphthaldehyds-1 sollten es uns als wohldefinierte, kristalline Substanzen ermöglichen, in die von Skraup und Diery)[2] beobachtete Reaktion Licht zu bringen.

Für unsere Untersuchungen wählten wir Stickstoffatmosphäre und siedendes Diäthylanilin als Umlagerungsbedingungen.

Zunächst untersuchten wir das 2-Allyloxy-naphthaldehyd-1-di-p-tolyl-mercaptal auf sein Verhalten unter diesen Bedingungen. Das Auftreten von 1-Allyl-2-naphthol bewies uns eine erfolgte Claisen'sche Allyläther-Umlagerung. Was war jedoch nun als weiteres Reaktionsprodukt entstanden? Wir konnten eine Substanz isolieren, deren analytische Daten nicht auf das Kohlenmonoxyd-mercaptal, wohl aber auf den Orthothioameisensäure-tri-p-tolyl-ester paßten. Dies ist ein völliges Analogon zu dem Befund von Skraup und Diery.

Beim 2-Allyloxy-naphthaldehyd-1-di-benzyl-mercaptal fanden wir in übereinstimmender Weise 1-Allyl-2-naphthol- und Orthothioameisensäure-tribenzyl-ester als Umlagerungsprodukte.

Wie kam es aber nun zur Bildung dieser Orthothioameisensäureester? Wir könnten dazu eine Addition von Mercaptan an ein Kohlenmonoxyd-mercaptal in Betracht ziehen.)[3]

)[1] Claisen, B 45, 3157 (1912)
)[2] Diery, Dissertation 1951, Würzburg
)[3] Ähnliches wurde von Skraup und Diery)[2] beim Acetal bereits zur Diskussion gestellt.

Auf Bilanzen abzielende Untersuchungen unserer Claisen-Umlagerungen zeigten sehr auffallend für das 1-Allyl-2-naphthol annähernd 50% der zu erwartenden Menge. Auch für die Orthothioameisensäureester, für die wir eine quantitative Bestimmungsmethode ausarbeiteten, erhielten wir günstigstenfalls 47%. Somit lag folgender Schluß nahe:

Aus etwa 50% des eingesetzten Mercaptals wurde Mercaptan abgespalten. Das dabei resultierende Material durfte nicht mehr umlagerungsfähig sein.

Die zur Bildung des Orthothioameisensäuresters nötige Mercaptanmenge von vornherein zugesetzt, ergab kein anderes Bild. Somit mußte die Mercaptanabspaltung mit unserer Claisen-Umlagerung konkurrieren und das Geschwindigkeitsverhältnis beider Reaktionen zueinander bei unseren Versuchen zufällig bei annähernd 50% liegen. Dadurch ließe sich auch das Auftreten geringer Mercaptanmengen, die wir bei der Aufarbeitung all unserer Versuche übereinstimmend fanden, erklären.

Zur Stütze dieser Auffassung untersuchten wir nun das Benzaldehyd-di-p-tolyl- und -di-benzyl-mercaptal, sowie das 2-Methoxynaphthaldehyd-1-di-p-tolyl-mercaptal auf ihr Verhalten unter den bei unseren Umlagerungen angewandten Bedingungen: Beim Aufarbeiten fanden wir freies Mercaptan, dessen Mengen sich zwischen 10 und 33 Mol% bewegten.

Um diese thermische Abspaltung von Mercaptan aus Mercaptalen aromatischer Aldehyde näher zu untersuchen, wählten wir den p-Dimethylamino-benzaldehyd als Ausgangsmaterial. Die Darstellung des bisher noch unbekannten Di-p-tolyl-mercaptals gelang unschwer.

Wir unterwarfen das p-Dimethylamino-benzaldehyd-di-p-tolyl-mercaptal in Diäthylanilin unseren Bedingungen und erhielten so 42 Mol% Mercaptan. Als weiteres Reaktionsprodukt resultierte eine kristalline Substanz, deren analytische Daten dem p-Dimethylamino-benzyl-p-tolyl-thioäther entsprachen. Der Beweis hierfür gelang uns durch die Synthese dieses, bisher noch unbekannten Stoffes.

Eine weitere Substanz, die hierbei entstanden war, konnten wir als Di-p-tolyl-disulfid identifizieren. Eine quantitative Untersuchung dieser Reaktion ergab, daß aus je einem Mol p-Dimethylamino-benzal-

dehyd-di-p-tolyl-mercaptal ein Äquivalent Tolyl-S-Reste abgespalten wurden. Diese stabilisierten sich einerseits zum Di-p-tolyl-disulfid, andererseits zum p-Thiokresol. Außerdem resultierte ein Mol p-Dimethylaminobenzyl-p-tolyl-thioäther.

Weitere Untersuchungen zielten darauf ab, festzustellen, ob dieser Reaktionsverlauf auch auf andere aromatische Aldehydmercaptale übertragbar und somit zu verallgemeinern ist. Beim Benzaldehyd-di-p-tolyl-mercaptal fanden wir ihn bestätigt. Auch hier entstand der Benzyl-p-tolyl-thioäther, während die Tolyl-S-Reste als Di-p-tolyl-disulfid bzw. als p-Thiokresol gefunden wurden.

Beim Benzaldehyd-di-benzyl-mercaptal fanden wir nur 10 Mol% freies Mercaptan. Allerdings wurde hier ein Großteil des eingesetzten Mercaptals unverändert wiedergefunden. Dies deutet auf eine größere thermische Stabilität des Benzaldehyd-dibenzyl-mercaptals hin.

Diese Beobachtung zeigt eine Parallele zu dem Befund von Schönberg und Mitarbeitern[4]) über eine thermische Instabilität von Ketonmercaptolen.

Unsere Mercaptalspaltungsreaktion wäre nun in ihrem Resultat aufgeklärt. Der dazu benötigte Wasserstoff wird wohl vom Diäthylanilin geliefert. Aufgestellte Bilanzen des Diäthylanilins zeigten, sowohl bei unserer Claisen-Umlagerung, als auch bei der Mercaptalspaltung, daß eine merkliche Menge Diäthylanilin als solche verschwand. Stickstoffbestimmungen des säureunlöslichen Restharzes deckten annähernd diese Menge. Somit kommt das Diäthylanilin als Wasserstoffdonator in Frage.

Quantitative Untersuchungen unseres p-Dimethylamino-benzaldehyd-di-p-tolyl-mercaptals auf sein thermisches Verhalten ohne Diäthylanilin unter sonst gleichen Bedingungen ergaben, daß auch hier fast ein Mol Tolyl-S-Reste abgespalten worden waren. Wir fanden 28 Mol% als freies Mercaptan und 69 Mol% als Disulfid. Allerdings konnten wir hierbei nur ca. 39 Mol% Thioäther isolieren. Da hier das Versuchsmaterial selbst (statt des Verdünnungsmittels) als Wasserstoffdonator gedient haben muß, trat erhebliche Verharzung auf.

)[4] Schönberg, Schütz, Bruckner u. Peter, B 62, 2559 (1929)

Auch beim Benzaldehyd-di-p-tolyl-mercaptal fanden wir ohne Diäthylanilin ähnliche Verhältnisse. Der Reaktionsmechanismus ist derselbe, es bestehen nur quantitative Unterschiede.

Am Schluß unserer Untersuchungsreihe konnten wir noch eine interessante Beobachtung machen. Wir unterwarfen das Benzaldehyd-di-p-tolyl-mercaptal einer Behandlung mit Zinkstaub und wässriger Salzsäure. Hiermit erreichten wir eine quantitative, reduktive Spaltung in Mercaptan und Thioäther.

Auch beim p-Dimethylamino-Benzaldehyd-, 2-Methoxy-naphthaldehyd-1- und 2-Allyloxy-naphthaldehyd-1-di-p-tolyl-mercaptal fanden wir diese Reaktion quantitativ wieder. Dies steht in fast verblüffender Analogie zu unserem Befund bei der thermischen Spaltung.

Nun untersuchten wir Di-p-tolyl-mercaptale aliphathischer Aldehyde auf ihr thermisches Verhalten bzw. bei einer reduktiven Behandlung. Es gelang uns, das Formaldehyd-di-p-tolyl-mercaptal rein darzustellen. Die Möglichkeit einer Vakuumdestillation ohne Zersetzung bewies seine thermische Stabilität (Kp_{12} 233-235° C). Es ist auch reduktiv, ebenso wie das von uns untersuchte Önanthaldehyd-di-p-tolyl-mercaptal, in der von uns angezeigten Richtung nicht spaltbar. Allerdings wies letzteres eine eben noch merkliche, thermische Instabilität in siedendem Diäthylanilin auf.

Somit scheint diese reduktive Spaltung nur auf rein aromatische Mercaptale, die ja auch eine wesentliche thermische Instabilität aufweisen, übertragbar zu sein. Diese Reaktion dürfte für die Darstellung mancher gemischter Thioäther von Interesse sein und erlaubt offenbar eine scharfe Unterscheidung aromatischer von aliphatischen Aldehyden (in ihren Mercaptalen).

Nun, nach diesen, bei der Betrachtung thermischen Verhaltens gewonnenen Ergebnissen, wäre aus dem Di-p-tolyl-mercaptal des 2-Allyloxy-naphthaldehyds-1 ein Thioäther entstanden. Ein solcher müßte jedoch, falls er umlagerungsfähig wäre, ebenfalls Allylnaphthol liefern und somit die annähernde Äquivalenz beider Umlagerungsprodukte zugunsten des Allylnaphthols merklich verschieben. Vom Mercaptal aus sind diese Thioäther nach der von uns gefundenen Reduktionsmethode ja leicht zugänglich geworden. Das 1-(Mercaptomethyl-S-p-tolyl)-2-allyloxy-naphthalin wurde den Bedingungen der

Claisen'schen Allyläther-Umlagerung unterworfen. Das Material verharzte; es wurden jedoch weder Allylnaphthol, noch Orthothioameisensäurester gefunden.

Somit dürften beide Reaktionstypen in ihrem Verlauf als aufgeklärt gelten.

Zusammenfassung

1. Am 2-Allyloxy-naphthaldehyd-1-di-p-tolyl- und -dibenzyl-mercaptal wurde die Claisen'sche Allyläther-Umlagerung untersucht. Es entstanden, in Analogie zu dem von Skraup und Diery untersuchten Acetal, hier Orthothioameisensäureester neben dem 1-Allyl-2-naphthol.

2. Zur Deutung dieser Bildungsweise der Orthothioameisensäurester wurden Benzaldeyd- und 2-Methoxy-naphthaldehyd-1-mercaptale unseren Umlagerungsbedingungen unterworfen. Es resultierte unter anderem freies Mercaptan. Dies dürfte, unter Addition an ein Kohlenmonoxydmercaptal, unsere Orthothioameisensäureester geliefert haben.

3. Diese Mercaptanabspaltungsreaktion wurde am p-Dimethylaminobenzaldehyd-di-p-tolyl-mercaptal untersucht und aufgeklärt. Unter den, bei einer Claisen-Umlagerung angewandten Bedingungen wird ein Äquivalent R-S-Reste herausgespalten. Als Reaktionsprodukte wurden p-Dimethylaminobenzyl-p-tolyl-thioäther, p-Thiokresol und Di-p-tolyl-disulfid isoliert.

4. Diese Reaktion ist auf andere, rein aromatische Mercaptale übertragbar, praktisch aber nicht auf die Mercaptale aliphatischer Aldehyde.

5. Das gleiche Ergebnis kann durch reduktive Spaltung mit Zinkstaub und Salzsäure quantitativ erreicht werden. Diese Reaktion könnte für die Darstellung gemischter Thioäther von Interesse sein und erlaubt gleichfalls eine Unterscheidung aliphatischer und aromatischer Aldehyde.

Beer, Wunsiedel